

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-309824

(43)Date of publication of application : 07.11.2000

(51)Int.Cl.

C21D 9/46  
C22C 38/00  
C22C 38/04  
// C23C 2/06

(21)Application number : 11-322537

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 12.11.1999

(72)Inventor : KYONO KAZUAKI  
UNNO SHIGERU  
TOSAKA AKIO  
NISHIMURA KEIJI  
HAYASHI HIROMASA

(30)Priority

Priority number : 11048142    Priority date : 25.02.1999    Priority country : JP

## (54) COLD ROLLED STEEL SHEET, HOT DIP PLATED STEEL SHEET AND THEIR PRODUCTION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To secure a sufficient internal oxidizing layer and to stably obtain excellent hot dip plating suitability and chemical convertibility by subjecting a stock slab to hot rolling, thereafter executing heat treatment in a specified temp. range in an atmosphere in which reduction does not substantially occur while black file scale is adhered to form an internal oxidizing layer on the surface layer part of ferrite in the steel sheet and thereafter executing pickling, cold rolling and recrystallization annealing.

**SOLUTION:** The heat treating temp. is controlled to 650 to 950° C. The atmosphere in which reduction does not substantially occur denotes a 100 vol% N<sub>2</sub> atmosphere and an H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixed atmosphere in which the content of H<sub>2</sub> is controlled to <5 vol%. The chemical convertibility denotes the forming performance of a chemical coating film of zinc phosphate, or the like, in the case a cold rolled steel sheet is used for an automotive member as it is. The cause of deterioration in the plating suitability in the case great quantities of Si and Mn are added lies in the surface concns. of Si and Mn at the time of annealing, and the countermeasures that Si and Mn in the surface layer part of ferrite are previously oxidized to form a sufficient internal oxidizing layer, and the concns. of metallic Si and metallic Mn in the outermost surface are reduced are effective.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-309824

(P2000-309824A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 1 D 9/46		C 2 1 D 9/46	J 4 K 0 2 7
			W 4 K 0 3 7
C 2 2 C 38/00	3 0 1	C 2 2 C 38/00	3 0 1 T
38/04		38/04	
// C 2 3 C 2/06		C 2 3 C 2/06	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-322537

(22) 出願日 平成11年11月12日 (1999.11.12)

(31) 優先権主張番号 特願平11-48142

(32) 優先日 平成11年2月25日 (1999.2.25)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 京野 一章

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 海野 茂

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外2名)

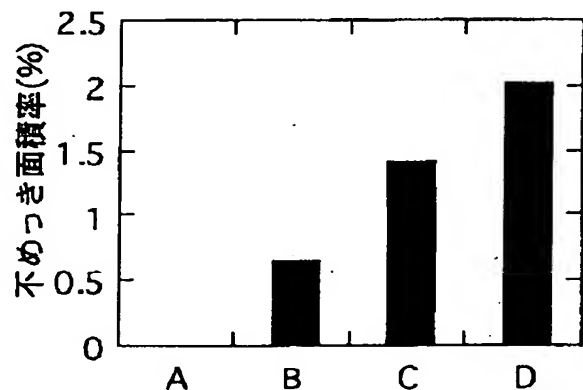
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷延鋼板および溶融めっき鋼板ならびにそれらの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 鋼の成分組成や製造履歴を問わず、また溶融めっき処理前の再結晶焼鈍にラジアントチューブ等の輻射式加熱を用いた場合であっても、十分な内部酸化層を確保して、優れた化成処理性および溶融めっき性を安定して得る。

【解決手段】 冷延鋼板および溶融めっき鋼板の製造工程中、特に熱間圧延後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元が起きない雰囲気中にて 650~950℃の温度範囲で熱処理を施すことにより、鋼板の地鉄表層部に内部酸化層を形成する。

A. 黒皮付熱延板熱処理材 (100vol%N<sub>2</sub>)B. 黒皮付熱延板熱処理材 (5vol%H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>)C. 黒皮付熱延板熱処理材 (100vol%H<sub>2</sub>)

D. 白皮付熱延板熱処理材

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 冷延鋼板であって、素材鋼片を、熱間圧延後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元が起きない雰囲気中にて 650～950℃の温度範囲で熱処理を施して、鋼板の地鉄表層部に内部酸化層を形成させたのち、常法に従う酸洗、冷間圧延および再結晶焼鈍を施して得たことを特徴とする冷延鋼板。

【請求項2】 素材鋼片を、熱間圧延し、ついで酸洗後、冷間圧延および再結晶焼鈍を施して冷延鋼板を製造するに当たり、

熱間圧延後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元が起きない雰囲気中にて 650～950℃の温度範囲で熱処理を施すことにより、鋼板の地鉄表層部に内部酸化層を形成させることを特徴とする冷延鋼板の製造方法。

【請求項3】 溶融めっき鋼板であって、素材鋼片を、熱間圧延後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元が起きない雰囲気中にて 650～950℃の温度範囲で熱処理を施して、鋼板の地鉄表層部に内部酸化層を形成させたのち、常法に従う酸洗、冷間圧延、再結晶焼鈍および溶融めっき処理を施して得たことを特徴とする溶融めっき鋼板。

【請求項4】 素材鋼片を、熱間圧延し、ついで酸洗後、冷間圧延、再結晶焼鈍および溶融めっき処理を施して溶融めっき鋼板を製造するに当たり、熱間圧延後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元が起きない雰囲気中にて 650～950℃の温度範囲で熱処理を施すことにより、鋼板の地鉄表層部に内部酸化層を形成させることを特徴とする溶融めっき鋼板の製造方法。

【請求項5】 鋼成分として、Mn：0.2～3.0 mass% またさらにはSi：0.1～2.0 mass%を含有する組成になり、めっき層直下の地鉄表層部に、Mnの濃化層またさらにはSiの濃化層を有することを特徴とする、請求項3に記載の溶融めっき鋼板。

【請求項6】 鋼成分として、Mn：0.2～3.0 mass% またさらにはSi：0.1～2.0 mass%を含有する組成になり、鋼板の表面から地鉄内部に向かう厚み方向のMn濃度またさらにはSi濃度が、めっき層をすぎて急激に上昇したのち、一旦低下し、その後幾分上昇して定常状態となるプロファイルを有することを特徴とする請求項3または5に記載の溶融めっき鋼板。

【請求項7】 鋼成分として、Mn：0.2～3.0 mass% またさらにはSi：0.1～2.0 mass%を含有する組成になり、かつめっき層直下の地鉄表層部のMn/Fe比またさらにはSi/Fe比が、地鉄内部のMn/Fe比またさらにはSi/Fe比の1.01倍以上であることを特徴とする請求項3、5または6のいずれかに記載の溶融めっき鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車用部材等に

用いられる冷延鋼板および溶融めっき鋼板ならびにそれらの製造方法に関し、特にその化成処理性や溶融めっき性の有利な向上を図ろうとするものである。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、自動車用部材については、車体重量の軽減および信頼性・安全性の向上の観点から、その高強度化が指向されている。この傾向は、自動車用鋼板として多用される溶融亜鉛めっき鋼板等の溶融めっき鋼板についても例外ではなく、高強度化のために種々の方法が提案されている。

【0003】 例えば、特開昭59-193221号公報には、SiやMn等の固溶強化元素を比較的多量に含有させることによって鋼板の高強度化を図る方法が提案されている。しかしながら、この方法では、SiやMnを多量に含有することによって由来する別の問題、すなわちSiやMnの表面濃化に起因した溶融めっき性の劣化（めっきされない部分の発生すなわちめっきの発生）や化成処理性の劣化（冷延鋼板に塗装下地処理として施されるりん酸亜鉛などの化成皮膜が形成されない）という問題が生じるため、自動車用鋼板としては実使用に耐え得なかった。

【0004】 上記の問題の解決策として、高酸化分圧下で鋼板を強制的に酸化したのち、還元し、溶融めっきする方法（特開昭55-122865号公報）や、溶融めっきを施す前にプレめっきを行う方法（特開昭58-104163号公報）等が提案されたが、これらの方法では、熱処理時の表面酸化物の制御が十分でないため、鋼成分およびめっき条件によっては必ずしも安定した溶融めっき性や化成処理性が得られず、また余分なプロセスが付加されるために製造コストが上昇するという問題もあった。

【0005】 また、特開平9-310163号公報には、上記した溶融めっき性の劣化を改善するものとして、熱間圧延後、高温巻取りを行うことによって、鋼板の地鉄表層部の結晶粒界や結晶粒内に酸化物を形成する、すなわち内部酸化層を形成させる方法が提案されている。この内部酸化層を形成する方法は、めっきの発生を防止する手段としては極めて有用である。しかしながら、上記の方法では、鋼種や製造履歴によっては、十分な内部酸化層を確保できないため、必ずしも満足いくほど優れた溶融めっき性および化成処理性が得られるとは限らないところに問題を残していた。

【0006】 特に、溶融めっき処理前の再結晶焼鈍を、ラジオチューブ等の輻射式加熱方式で行った場合は、この傾向が大きかった。なお、加熱方式が直火式の場合には、この焼鈍中に幾分か内部酸化層が増強されるので、輻射式加熱の場合よりは改善されたが、それでも安定して所望の内部酸化層を形成することは困難であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題を有利に解決するもので、鋼の成分組成や製造履歴を問

わず、また溶融めっき処理前の再結晶焼鈍にラジアントチューブ等の輻射式加熱を用いた場合であっても、十分な内部酸化層を確保して、優れた溶融めっき性や化成処理性を安定して得ることができる冷延鋼板および溶融めっき鋼板を、それらの有利な製造方法と共に提案することを目的とする。なお、本発明における化成処理性とは、冷延鋼板をそのまま自動車用部材として使用する場合における、りん酸亜鉛などの化成皮膜の形成能を意味する。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】 前述したとおり、多量のSiやMnを添加した場合にめっき性が劣化する原因は、焼鈍時におけるSiやMnの表面濃化（SiやMnが焼鈍中に選択酸化されて表面に多くなること）である。従って、この問題の解決策としては、地鉄表層部のSiやMnを予め酸化して、最表面における金属Siや金属Mnの濃度を低下させること、すなわち地鉄表層部に十分な内部酸化層を形成することが有効と考えられる。

【0009】そこで、発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、十分な内部酸化層を安定して形成するためには、熱間圧延後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元を起こさない雰囲気中で熱処理を施すことが極めて有効であることの知見を得た。本発明は、上記の知見に立脚するものである。

【0010】すなわち、本発明の要旨構成は次のとおりである。

1. 冷延鋼板であって、素材鋼片を、熱間圧延後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元が起きない雰囲気中にて650～950℃の温度範囲で熱処理を施して、鋼板の地鉄表層部に内部酸化層を形成させたのち、常法に従う酸洗、冷間圧延および再結晶焼鈍を施して得たことを特徴とする冷延鋼板。

【0011】2. 素材鋼片を、熱間圧延し、ついで酸洗後、冷間圧延および再結晶焼鈍を施して冷延鋼板を製造するに当たり、熱間圧延後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元が起きない雰囲気中にて650～950℃の温度範囲で熱処理を施すことにより、鋼板の地鉄表層部に内部酸化層を形成させることを特徴とする冷延鋼板の製造方法。

【0012】3. 溶融めっき鋼板であって、素材鋼片を、熱間圧延後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元が起きない雰囲気中にて650～950℃の温度範囲で熱処理を施して、鋼板の地鉄表層部に内部酸化層を形成させたのち、常法に従う酸洗、冷間圧延、再結晶焼鈍および溶融めっき処理を施して得たことを特徴とする溶融めっき鋼板。

【0013】4. 素材鋼片を、熱間圧延し、ついで酸洗後、冷間圧延、再結晶焼鈍および溶融めっき処理を施して溶融めっき鋼板を製造するに当たり、熱間圧延後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元が起きない

雰囲気中にて650～950℃の温度範囲で熱処理を施すことにより、鋼板の地鉄表層部に内部酸化層を形成させることを特徴とする溶融めっき鋼板の製造方法。

【0014】5. 鋼成分として、Mn:0.2～3.0 mass% またさらにはSi:0.1～2.0 mass%を含有する組成になり、めっき層直下の地鉄表層部に、Mnの濃化層またさらにはSiの濃化層を有することを特徴とする、上記3に記載の溶融めっき鋼板。

【0015】6. 鋼成分として、Mn:0.2～3.0 mass% またさらにはSi:0.1～2.0 mass%を含有する組成になり、鋼板の表面から地鉄内部に向かう厚み方向のMn濃度またさらにはSi濃度が、めっき層をすぎて急激に上昇したのち、一旦低下し、その後幾分上昇して定常状態となるプロファイルを有することを特徴とする上記3または5に記載の溶融めっき鋼板。

【0016】7. 鋼成分として、Mn:0.2～3.0 mass% またさらにはSi:0.1～2.0 mass%を含有する組成になり、かつめっき層直下の地鉄表層部のMn/Fe比またさらにはSi/Fe比が、地鉄内部のMn/Fe比またさらにはSi/Fe比の1.01倍以上であることを特徴とする上記項3、5または6のいずれかに記載の溶融めっき鋼板。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の基礎となった実験結果について説明する。図1に、黒皮スケールを予め酸洗により除去したいわゆる白皮熱延板（同図(a)）と黒皮スケールが付着したままのいわゆる黒皮熱延板（同図(b), (c)）について、熱延板熱処理後の断面を光学顕微鏡で観察した結果を比較して示す。なお、素材としては、Si:0.5 mass%、Mn:1.5 mass%を含有するSi-Mn鋼を用い、また熱延板熱処理条件は750℃、5hとした。

【0018】同図に示したとおり、黒皮スケールがついたまま熱延板熱処理を行った場合（同図(b), (c)）にはいずれも、鋼板の地鉄表層部に内部酸化層の形成が認められた。なお、熱処理雰囲気が、100vol%N<sub>2</sub>の場合（実質的に還元を起こさない雰囲気：同図(b)）には、黒皮スケール表面および地鉄との界面に還元鉄の形成はほとんど認められなかったのに対し、5vol%H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>の場合（若干還元を起こす雰囲気：同図(c)）の場合には、黒皮スケールの一部表面と地鉄との界面に還元鉄の形成が観察された。一方、白皮熱延板の場合には、内部酸化層の形成は全く観察されなかった。なお、黒皮熱延板を100vol%H<sub>2</sub>雰囲気（強い還元性雰囲気）で熱処理した場合についても調査したが、この場合には黒皮スケール自体の還元が進むだけで、内部酸化層の形成はほとんど生じなかった。

【0019】このように、熱延板における内部酸化層の形成には、熱延板熱処理時における雰囲気の影響が大きいことが明らかとなった。図2に、内部酸化層の形成に及ぼす黒皮熱延板熱処理雰囲気の影響を模式的に示す。

図2(a)に示すように、非還元性（実質的に還元を起こさない）雰囲気（例えば100vol% $N_2$ 雰囲気）で熱処理を行った場合には、黒皮スケール中の酸素が主に結晶粒界に沿って浸透し、 $FeSiO_3$ や $Mn_2Fe_3O_7$ が形成される。すなわち、スケール中の酸素は、内部酸化層の形成のみに使用されると考えられる。

【0020】これに対し、図2(b)に示すように、還元性（実質的に還元を起こす）雰囲気（例えば100vol% $H_2$ や5vol% $H_2-N_2$ 雰囲気）の場合には、黒皮スケール中の酸素は、内部酸化層の形成だけでなく、黒皮スケールの還元（ $FeO+H_2 \rightarrow Fe+H_2O$ ）にも使用されるので、内部酸化層の形成が不十分となり、また黒皮スケール層が還元されて還元鉄が形成される不利も生じる。

【0021】次に、上記のようにして得た熱延板を、酸洗—冷間圧延後、レスカ製縦型溶融めっきシュミレーション装置を用いて、再結晶焼鈍→溶融亜鉛めっき→ソルトバスによる加熱合金化処理を行って、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。図3に、熱延板熱処理後におけるSi、Mnの表面濃化状況を、また図4には、溶融めっき時におけるめっきの発生状況について調べて結果を示す。Si、Mnの表面濃化量は、GDS（グリムグロー発光分光分析）により極表面の分析を行い、Si、Mnの10秒間積算強度として比較した。また、めっきの評価は、画像処理によりめっき部の面積を求め比較した。図3、4から明らかなように、Si、Mnの表面濃化は、黒皮スケールがついたままで、かつ熱延板熱処理雰囲気が実質的に非還元性である場合に最も少なく、またこの場合にはめっきの発生も全くないことが確認された。

【0022】そこで、本発明では、十分な内部酸化層を安定して形成するために、熱延板熱処理を、黒皮スケールがついたまま、実質的に非還元性雰囲気中で行うことにしたのである。

【0023】ところで、GDS（グリムグロー発光分光分析）によるめっき表層から地鉄内部までの深さ方向元素分布の測定によって、SiやMnの濃化状態を検出することができる。そこで、このGDSを用いて、溶融亜鉛めっき鋼板および合金化溶融亜鉛めっき鋼板について、めっき処理後のSiやMnの濃化状態について調査した。図5(a)、(b)に、0.5mass%Si—1.5mass%Mnを含有するSi—Mn鋼を使用した溶融亜鉛めっき鋼板の従来材と本発明材の測定結果を比較して、また図6(a)、(b)には、合金化処理後の各鋼材の測定結果を比較して、それぞれ示す。従来材は熱延板熱処理なしとし、一方、本発明材は黒皮付熱延板を窒素中にて750℃、10時間熱処理し、ついで通常の酸洗、冷間圧延後、連続溶融めっき設備にて溶融亜鉛めっき処理および合金化処理を施したものである。

【0024】図5、6に示したとおり、従来材では、地鉄表層部にMnやSiの濃化が認められないのに対し、発明材では地鉄表層部にMnやSiの濃化が認められる。これは、周りのMnやSiが酸化物として濃縮しているためであ

り、従ってこの近傍における金属Mnおよび金属Siの濃度は低下している。そして、かかる濃化は、めっき層と地鉄の界面ではなく、めっき層直下の地鉄表層部で生じている。なお、地鉄とめっき層との界面は、めっき層中のZn強度の1/2位置、地鉄のFe強度とめっき層中のFe強度の半分の位置で判定することができる。特に、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、加熱拡散処理によって製造されるため、溶融亜鉛めっき鋼板よりは、より地鉄側に濃化層が拡散している。また、かかるMn濃化層の地鉄内部側にMn濃度が低下している領域が認められ、それよりも深い領域では地鉄の組成を反映して定常状態となる。

【0025】SiやB、P等のFeよりも易酸化性の元素が鋼中に添加されている場合には、その量にもよるが、これらの元素も地鉄表層部に濃化が認められるのが一般的である。特にSiやBは強力な被酸化性元素であるために、地鉄表層部に濃化が認められ易い。上記したように、地鉄表層部にMn等の酸化物の濃化が認められる場合には、地鉄最表面におけるMn等の金属元素は枯渇しており、その結果、めっき性が改善されるわけである。特に地鉄表層部の内部酸化層を、GDSのMn/FeやSi/Feピーク強度比で評価した場合、これらの値が地鉄内部のMn/FeやSi/Feピーク強度比よりも1.01倍以上である場合に、とりわけ優れためっき性が得られた。

【0026】

【作用】本発明の素材鋼片としては、成分組成が特に限定されることはなく、いわゆる低炭素鋼板、極低炭素鋼板、Mn添加高張力鋼板およびSi—Mn添加高張力鋼板など従来公知のものいずれもが適合する。特に好適には、強度向上のために比較的多量にMnを添加したMn系高張力鋼板およびSiやMnを添加した高Si—Mn系高張力鋼板である。ここに、高強度化のためには、Mnは0.2mass%以上含有させることが好ましい。しかしながら、3.0mass%を超えて多量に含有させると実用的なハイテン材とはならないので、Mn量は0.2～3.0mass%程度とすることが好ましい。また、Siは、0.1mass%未満では本発明法を必要とするようなめっき性の劣化があまり起こらず、一方2.0mass%を超えると本発明法をもってしてもめっき性の劣化が免れ得ないので、Siは必要に応じて0.2～2.0mass%の範囲で含有させることが好ましい。なお、その他にも、必要に応じて、Ti、Nb、B、Mo、Sb、P、S、C、N、Cu、Ni、Cr、VおよびZr等を適宜含有させることもできる。

【0027】次に、本発明の製造工程について説明する。まず、鋼片の製造方法としては、連続鋳造法が有利に適合するが、造塊—分塊法であってもかまわないのは言うまでもない。熱間圧延についても、特に限定されることはなく、従来から公知の方法に従って処理すれば良い。代表的な熱延条件は、圧下率：80～99%、熱延終了温度：600～950℃、巻取り温度：300～750℃である。

【0028】さて、上記のようにして得た熱延鋼板は、通常、酸洗で黒皮スケールを除去したのち、冷間圧延工程に供せられるわけであるが、本発明では、上記の熱間圧延後、黒皮スケールが付着したままの熱延鋼板を、実質的に還元が起きない雰囲気中で熱処理して、鋼板の地鉄表層部に積極的に内部酸化層を形成させ、もって安定した溶融めっき性および化成処理性の向上を図るのである。ここに、優れた溶融めっき性を安定して得るためには、内部酸化層の厚みを $5\sim 40\mu\text{m}$ 程度にすると共に、表層における内部酸化層の面積率を $1\sim 20\%$ 程度とすることが望ましい。なお、この値は、ノーエッチングの断面観察(1000倍)時に黒く見える部分の面積率として容易に判断することができる。

【0029】上記の熱延板熱処理工程において、処理温度は $650\sim 950^\circ\text{C}$ とする必要がある。というのは、熱延板熱処理温度が $950^\circ\text{C}$ を超えると、結晶粒径が粗大化して、続く冷延時に表面が荒れたり、また冷延の歪みが不均一になって $r$ 値の低下を招くからであり、また熱延板熱処理温度が $650^\circ\text{C}$ 未満では、十分な内部酸化層を形成させることができないからである。なお、熱処理時間については特に限定されることはないが、 $4\sim 40$ 時間程度とするのが好ましい。

【0030】また、この発明において、実質的に還元を起こさない雰囲気としては、 $100\text{vol}\% \text{N}_2$ 雰囲気および $\text{H}_2$ 含有量が $5\text{vol}\%$ 未満の $\text{H}_2-\text{N}_2$ 混合雰囲気が有利に適合する。この点、 $\text{H}_2$ 含有量が $5\text{vol}\%$ 以上になると、黒皮スケール表面にも還元鉄が生成し、冷延前の酸洗工程での残存スケールの除去が阻害されるので好ましくない。また、大気中などの酸化性雰囲気では、内部酸化と共に鉄の酸化が進行し、内部酸化層の厚みが不十分となるため好ましくない。しかしながら、 $100\text{vol}\% \text{N}_2$ 雰囲気または $\text{H}_2$ 量が $5\text{vol}\%$ 未満の $\text{H}_2-\text{N}_2$ 混合雰囲気における $\text{O}_2$ 量が $1\text{vol}\%$ 以下であれば、鉄の酸化は問題とならない少量であるので、この程度であれば含有していても良い。 $\text{O}_2$ を完全に排除することはむしろ経済的な不利が大きい。

【0031】ついで、酸洗後、冷延圧延を施す。この冷延圧延条件についても、特に限定されることはなく、常法に従って行えば良いが、集合組織 $\{111\}$ を有利に発達させるためには、圧下率は $50\sim 95\%$ 程度とすることが好ましい。

【0032】その後、再結晶焼鈍を施すが、この再結晶焼鈍条件についても、特に限定されることはなく、常法に従い、 $600\sim 950^\circ\text{C}$ で $0.5\sim 10\text{min}$ 程度で行えば良い。また、本発明では、溶融めっき処理前の再結晶焼鈍にラジアントチューブ等の輻射式加熱を用いた場合であっても、所望の内部酸化層を確保できる利点がある。この場合には、直火式の加熱方式を用いる場合に比べて、熱延板熱処理時における内部酸化層の形成量を幾分多めにしておけば良い。さらに、本発明では、後述する溶融めっき処理後の鋼帯に対し、形状矯正、表面粗度等の調

整のために、 $10\%$ 以下の調質圧延を加えることもできる。

【0033】上記のようにして得た冷延鋼板に溶融めっきを施す場合には、従来から公知の方法に従って実施すれば良い。例えば、溶融亜鉛めっき処理の場合には、再結晶焼鈍した鋼板を、浴温が $460\sim 490^\circ\text{C}$ 程度の溶融亜鉛浴に浸漬して溶融めっきを行う。その際、浴に浸入させる時の板温は $460\sim 500^\circ\text{C}$ 程度が好適である。また、溶融亜鉛浴中の $\text{Al}$ 量は $0.13\sim 0.5\text{mass}\%$ 程度とするのが好ましい。このようにして溶融亜鉛浴に浸漬された鋼板は、浴から引き上げられたのち、ガスワイピング処理などによってめっき付着量を調整され、溶融亜鉛めっき鋼板となる。さらに、このような溶融亜鉛めっき鋼板は、その後に合金化処理を施すことによって合金化溶融亜鉛めっき鋼板とすることもできる。

【0034】なお、その他の溶融めっき処理としては、溶融アルミニウムめっき、溶融亜鉛-アルミニウムめっき等があり、これらについても従来公知の方法に従って溶融めっき処理を施せば良い。また、溶融めっきの付着量については、片面当たり $20\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 程度とするのが好ましい。

【0035】

【実施例】表1に示す成分組成に調整した鋼スラブを、 $1200\sim 1250^\circ\text{C}$ に加熱後、熱間圧延により $3.5\text{mm}$ 厚の熱延板としたのち、表2、3に示す条件で熱延板熱処理を施し、ついで酸洗後、冷間圧延を施して $0.8\text{mm}$ 厚の冷延板とした。かくして得られた冷延板に、 $830^\circ\text{C}$ 、 $1\text{min}$ の再結晶焼鈍を施したのち、

- ・浴温： $470^\circ\text{C}$
- ・浸入板温： $470^\circ\text{C}$
- ・ $\text{Al}$ 含有率： $0.14\text{mass}\%$
- ・めっき付着量： $60\text{g}/\text{m}^2$ (片面)
- ・めっき時間： $1\text{sec}$

の条件で溶融亜鉛めっき処理を施して溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。また、一部についてはその後合金化処理を施して、合金化溶融亜鉛めっき鋼板とした。さらに、一部については、上記の再結晶焼鈍後、溶融アルミニウムめっき処理および溶融亜鉛-アルミニウムめっき処理を施した。またさらに、冷延板の一部については化成処理を施し、化成処理性を評価した。なお、比較のため、従来法に従って、冷延鋼板、溶融めっき鋼板および合金化溶融めっき鋼板を製造した。かくして得られた冷延鋼板の化成処理性、各種溶融めっき鋼板の溶融めっき性およびめっき密着性、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の合金化速度および合金化ムラ、地鉄表層近傍における $\text{Mn}$ や $\text{Si}$ の濃化状態および地鉄内部の $\text{Mn}/\text{Fe}$ 、 $\text{Si}/\text{Fe}$ に対する地鉄表層近傍の $\text{Mn}/\text{Fe}$ 、 $\text{Si}/\text{Fe}$ の比について調べた結果を、表4、5に示す。

【0036】各特性の評価方法は次のとおりである。

<化成処理性>冷延鋼板に、表6に示す脱脂→水洗→表

面調整→化成からなる化成処理を施して、りん酸亜鉛皮膜を形成させ、以下の基準に従い評価した。

○：全面均一にりん酸亜鉛皮膜が形成された

×：一部りん酸亜鉛皮膜が形成されない部分が発生

【0037】＜溶融めっき性＞溶融めっき後の外観を画像処理して、めっき面積率を求め、以下の基準に従い評価した。

5：めっき面積率 0%

4：めっき面積率 0.1%以下

3：めっき面積率 0.1%超～0.3 %以下

2：めっき面積率 0.3%超～0.5 %以下

1：めっき面積率 0.5%超

【0038】＜めっき密着性＞デュポン衝撃試験（直径：6.35mm、重量：1kgの重りを500mmの高さから鋼板上に落下）により、めっき密着性を評価した。判定基準は次のとおりである。

○：めっき剥離なし

×：めっき剥離有り

【0039】＜合金化速度＞

・合金化条件

\* 昇温速度：20℃/s

降温速度：15℃/s

合金化温度：490℃

合金化時間：20秒

上記条件下で処理した合金化材の表面に亜鉛η相が残存しているか否かで合金化速度を評価した。

○：亜鉛η相なし

×：亜鉛η相あり

【0040】＜合金化ムラ＞ソルトバスを用いて、100

10 ×200 mmの溶融めっき板を490℃、30秒で合金化を行い合金化ムラがあるかについて合金化後のめっき外観を観察して評価した。

○：焼けムラなし（均一）

×：焼けムラあり

【0041】＜地鉄表層近傍におけるMn、Siの濃化プロフィール＞GDSにより、めっき層表面から地鉄内部までの深さ方向元素分布を測定して、SiやMnの濃化状態を検出した。

【0042】

【表1】

\*20

鋼 記号	成 分 組 成 (mass%)													
	C	Si	Mn	Al	P	S	N	Ti	Nb	B	Mo	Cu	Ni	Sb
A	0.0020	≤0.01	0.70	0.035	0.040	0.004	0.001	—	—	—	—	—	—	—
B	0.0020	—	0.70	0.035	0.040	0.004	0.001	0.040	0.010	0.0008	—	—	—	0.008
C	0.0020	0.30	1.00	0.040	0.008	0.008	0.002	0.010	0.025	0.0010	—	—	—	0.010
D	0.0020	0.50	1.50	0.035	0.080	0.010	0.002	—	0.040	0.0030	—	—	—	0.007
E	0.0030	1.05	2.10	0.050	0.100	0.011	0.003	0.070	—	0.0040	—	—	—	—
F	0.0015	0.30	1.00	0.030	0.010	0.005	0.003	0.050	0.008	—	—	0.5	0.3	—
G	0.08	—	1.90	0.029	0.070	0.004	0.002	—	0.10	—	—	—	—	0.006
H	0.08	—	2.10	0.035	0.008	0.008	0.002	—	—	—	0.30	—	—	—
I	0.15	1.50	1.50	0.050	0.010	0.010	0.003	—	—	0.0010	—	—	—	0.010
J	0.10	0.50	1.90	0.030	0.008	0.008	0.002	0.15	—	—	—	—	—	—

【0043】

【表2】

(7)

特開2000-309824

11

12

【0044】  
【表3】

No.	銅 記号	黒皮スケールの有無	熱延板 焼鈍雰囲気	熱延板 焼鈍条件	備 考
1	A	有り	100%N <sub>2</sub>	750℃、10h	適合例
2	B	"	"	"	"
3	C	"	"	"	"
4	D	"	"	"	"
5	E	"	"	"	"
6	F	"	"	"	"
7	G	"	"	"	"
8	H	"	"	"	"
9	I	"	"	"	"
10	J	"	"	"	"
11	A	有り	100%N <sub>2</sub>	980℃、10h	比較例
12	B	"	"	600℃、10h	"
13	C	"	100%N <sub>2</sub>	750℃、10h	"
14	D	"	5%N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	"	"
15	E	"	なし	なし	"
16	F	なし	100%N <sub>2</sub>	750℃、10h	"
17	G	なし	なし	なし	"
18	H	"	"	"	"
19	I	"	"	"	"
20	J	"	"	"	"

10

20



No.	鋼 記号	黒皮の有無	熱延板 焼鈍雰囲気	熱延板 焼鈍条件	備 考
21	A	有り	2% $H_2$ - $N_2$	750℃, 10h	適合例
22	"	"	100% $N_2$	800℃, 15h	"
23	"	"	99.95% $N_2$ - 500ppm $O_2$	900℃, 8h	"
24	"	"	100% $N_2$	950℃, 5h	"
25	B	"	"	650℃, 10h	"
26	"	"	2% $H_2$ - $N_2$	800℃, 20h	"
27	"	"	100% $N_2$	700℃, 10h	"
28	C	"	"	850℃, 8h	"
29	"	"	"	900℃, 10h	"
30	"	"	"	700℃, 35h	"
31	D	"	"	700℃, 7h	" *1
32	"	"	"	800℃, 7h	"
33	E	"	"	900℃, 7h	"
34	"	"	"	700℃, 15h	" *2
35	F	"	"	750℃, 10h	" *3
36	G	"	"	750℃, 5h	"
37	H	"	"	800℃, 15h	"
38	I	"	"	950℃, 8h	"
39	J	"	2% $H_2$ - $N_2$	650℃, 15h	"
40	J	"	100% $N_2$	700℃, 9h	"

\* 1 溶融アルミニウムめっき 付着量: 50 g/m<sup>2</sup>

\* 2 溶融亜鉛-アルミニウムめっき (Al: 55 mass%) 付着量: 75 g/m<sup>2</sup>

\* 3 溶融鉛-アルミニウムめっき (Al: 5 mass%) 付着量: 60 g/m<sup>2</sup>

【0045】

【表4】

No.	化成 処理性	溶融めっき特性		合金化溶融めっき特性		地鉄表層近傍におけるMn, Siの濃化状態			備考
		溶融めっき性	めっき密着性	合金化速度	合金化後外觀	Mn, Si濃化の有無	Mn/Fe	Si/Fe	
1	○	5	○	○	○	Mnの濃化	1.02	—	適合例
2		"	"	"	"	"	1.02	—	"
3		"	"	"	"	Mn, Siの濃化	1.03	1.05	"
4		"	"	"	"	"	1.04	1.15	"
5		"	"	"	"	"	1.05	1.20	"
6		"	"	"	"	"	1.02	1.06	"
7		"	"	"	"	Mnの濃化	1.03	—	"
8		"	"	"	"	"	1.04	—	"
9		"	"	"	"	Mn, Siの濃化	1.03	1.22	"
10		"	"	"	"	"	1.04	1.08	"
11	×	5	○	○	×	Mnの濃化	1.01	—	比較例
12		3	×	○	"	なし	1.00	—	"
13		2	"	×	"	"	"	1.00	"
14		2	"	"	"	"	"	"	"
15		1	"	"	"	"	"	"	"
16		2	"	"	"	"	"	"	"
17		3	"	"	"	"	"	"	"
18		3	"	"	"	"	"	—	"
19		1	"	"	"	"	"	—	"
20		1	"	"	"	"	"	1.00	"
						"	"	"	"

【0046】

【表5】

No.	化成 処理性	溶融めっき特性		合金化溶融めっき特性		地鉄表面近傍におけるMn, Siの濃化状態			備考
		溶融めっき性	めっき密着性	合金化速度	合金化後外観	Mn, Si濃化の有無	Mn/Fe	Si/Fe	
21	○	4	○	○	○	Mnの濃化	1.01	—	適合例
22	"	5	"	"	"	"	1.04	—	"
23	"	"	"	"	"	"	1.06	—	"
24	"	"	"	"	"	"	1.06	—	"
25	評 価 せ ず	"	"	評 価 せ ず		"	1.01	—	"
26		4	"			"	1.02	—	"
27		5	"			"	1.03	—	"
28		"	"			Mn, Siの濃化	1.04	1.08	"
29		"	"			"	1.05	1.10	"
30		"	"			"	1.02	1.07	"
31		"	"			"	1.03	1.12	"
32		"	"			"	1.05	1.16	"
33		"	"			"	1.05	1.90	"
34		"	"			"	1.04	1.21	"
35		"	"			"	1.03	1.06	"
36		"	"			Mnの濃化	1.01	—	"
37		"	"			"	1.05	—	"
38		"	"			Mn, Siの濃化	1.05	1.80	"
39		4	"			"	1.01	1.15	"
40		5	"			"	1.03	1.07	"

【0047】

\* \* 【表6】

	処 理 液	処理温度	処理時間
脱脂	日本バーカー（株）製 (FC-1.4460)	40～45℃	120秒スプレー
水洗	—	R. T.	30秒
表面 調整	日本バーカー（株）製 (PN-7)	R. T.	15秒浸漬
化成	日本バーカー（株）製 (PB-1.3020)	40～43℃	120秒浸漬

【0048】表4、5から明らかなように、この発明に 50 従い得られた鋼板はいずれも、十分な量の内部酸化層を

有し、その結果、従来法により得られた鋼板に比べて、優れた化成処理性、溶融めっき性および合金化溶融めっき性を呈している。

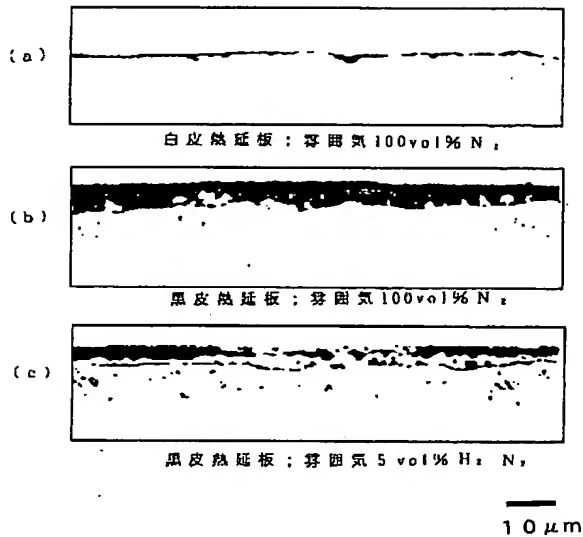
【0049】

【発明の効果】かくして、本発明に従い、熱間圧延後、黒皮スケールを付着させたまま、実質的に還元が起きない雰囲気中で熱延板熱処理を施すことにより、鋼板の地鉄表層部に十分な量の内部酸化層を安定して形成させることができ、ひいては化成処理性および溶融めっき性を格段に向上させることができる。

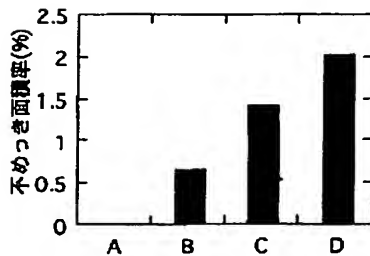
【図面の簡単な説明】

【図1】 白皮熱延板（同図(a)）および黒皮熱延板（同図(b), (c)）の熱延板熱処理後の断面を示す光学顕微鏡組織写真である。

【図1】



【図4】



- A. 黒皮付熱延板熱処理材(100vol%N<sub>2</sub>)
- B. 黒皮付熱延板熱処理材(5vol%H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>)
- C. 黒皮付熱延板熱処理材(100vol%H<sub>2</sub>)
- D. 白皮付熱延板熱処理材

\* 【図2】 内部酸化層の形成に及ぼす黒皮熱延板熱処理雰囲気の影響を示した図である。

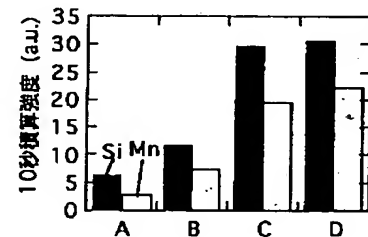
【図3】 熱延板熱処理後におけるSi, Mnの表面濃化状況を示した図である。

【図4】 溶融めっき時の不めっきの発生状況を示した図である。

【図5】 従来の溶融亜鉛めっき鋼板（同図(a)）および本発明に従う溶融亜鉛めっき鋼板（同図(b)）について、GDSにより測定した深さ方向元素分布を、比較して示したグラフである。

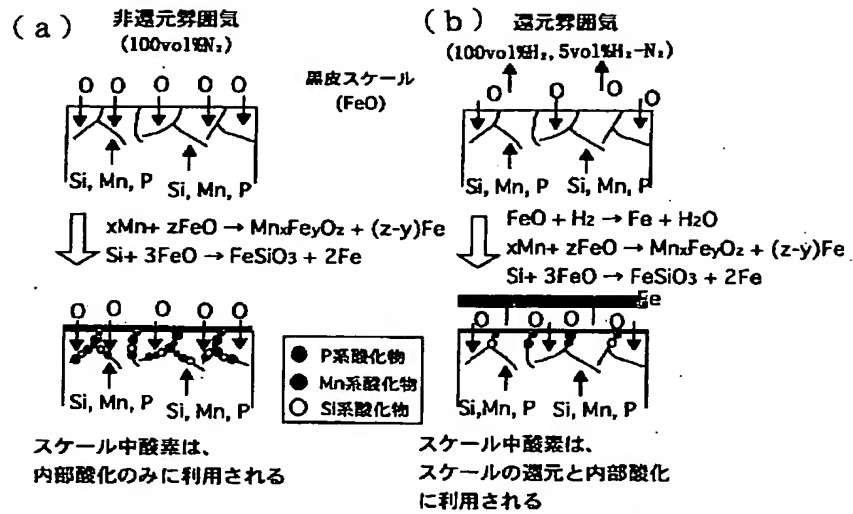
【図6】 従来の合金化溶融亜鉛めっき鋼板（同図(a)）および本発明に従う合金化溶融亜鉛めっき鋼板（同図(b)）について、GDSにより測定した深さ方向元素分布を、比較して示したグラフである。

【図3】

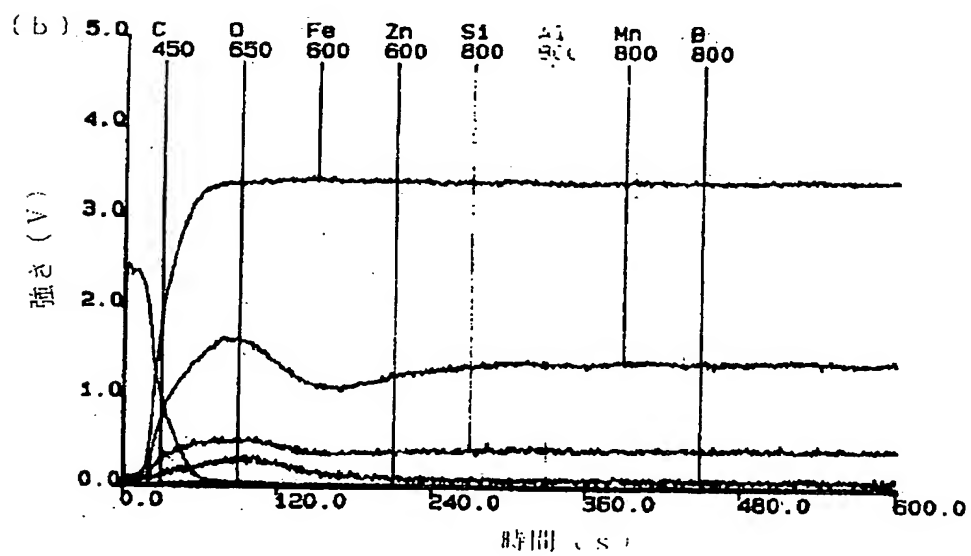
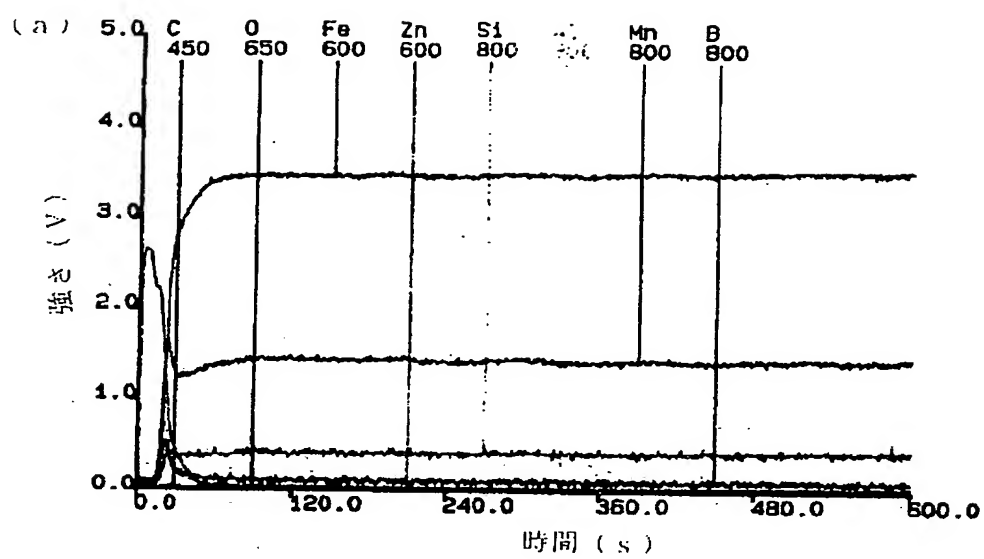


- A. 黒皮付熱延板熱処理材(100vol%N<sub>2</sub>)
- B. 黒皮付熱延板熱処理材(5vol%H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>)
- C. 黒皮付熱延板熱処理材(100vol%H<sub>2</sub>)
- D. 白皮付熱延板熱処理材

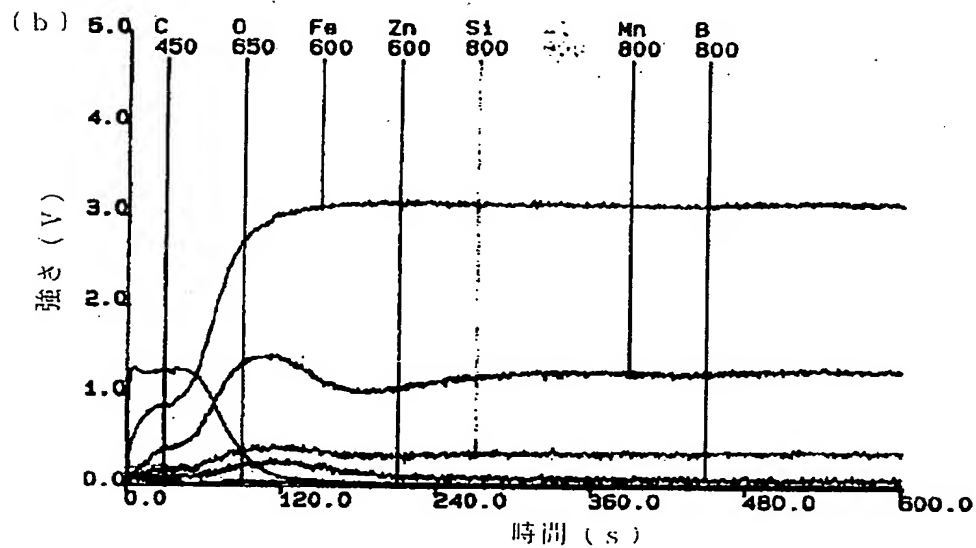
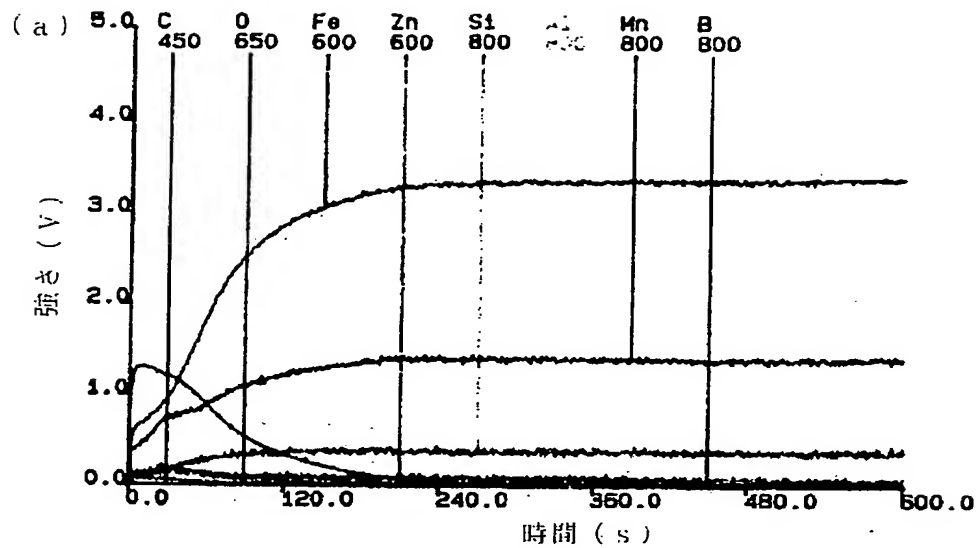
【図2】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 登坂 章男  
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究所内  
(72)発明者 西村 恵次  
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社千葉製鉄所内

(72)発明者 林 浩正  
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製  
鉄株式会社千葉製鉄所内

F ターム(参考) 4K027 AA02 AA22 AA23 AB03 AB07  
AC02 AC12 AC15 AC18 AE12  
AE33  
4K037 EA01 EA02 EA04 EA05 EA06  
EA13 EA15 EA16 EA17 EA18  
EA19 EA20 EA23 EA25 EA26  
EA27 EA28 EA31 EB02 EB08  
EB09 FA03 FF02 FF03 GA02  
GA05 GA07 GA08 JA06